

IB 131-2015/002

**Industrialisierungskonzept zur Herstellung von
brandgeschützten Bioverbundwerkstoffen für
Innenverkleidungen im Schienenverkehr**

M. Neumann

J. Bachmann



**Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik
Braunschweig**

2015

**Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.**
in der Helmholtzgemeinschaft
Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik

IB 131-2015/002

**Industrialisierungskonzept zur Herstellung von
brandgeschützten Bioverbundwerkstoffen für
Innenverkleidungen im Schienenverkehr**

Braunschweig, Juli 2015

Der Bericht umfasst:

83 Seiten

Institutsleiter:
Prof. Dr.-Ing. M. Wiedemann

Verfasser:
Malte Neumann

Leiter der Abteilung:
Dr.-Ing. Peter Wierach

Dipl.-Ing. Jens Bachmann

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	I
Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	2
3 Grundlagen	3
3.1 Brandschutz bei Faserverbundkunststoff	3
3.1.1 Physikalische Wirkprinzipien	4
3.1.2 Chemische Wirkprinzipien	5
3.2 Anforderungen an Kabinenmaterialien	6
3.2.1 Vorgang der Klassifizierung	6
3.2.2 Durchführung der Prüfung	6
3.3 Brandschutz von Prepregs	7
4 Stand der Technik	10
4.1 Konzepte für den Brandschutz bei Faserverbundwerkstoffen	10
4.1.1 Halogenhaltige Flammschutzmittel	10
4.1.2 Phosphorhaltige Flammschutzmittel	10
4.1.3 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel	11
4.1.4 Intumeszierende Systeme	11
4.1.5 Anorganische Flammschutzmittel	11
4.2 Furanharz	12
4.3 Bisherige Arbeiten	12
5 Industrialisierungskonzept	13
5.1 Allgemein	13
5.2 Modulares Konzept	14
5.2.1 Flüssige Faserschlichte	14
5.2.2 Harzdispersion	16
5.2.3 Beschichtung	17
5.2.4 Schutzschicht	18
5.2.5 Harz imprägnierung und Vorhärtung	19
5.2.6 Verpackungsfolie	20
6 Pressverfahren mit Prepreg	21
6.1 Ablauf des Pressverfahrens	22
6.2 Charakteristika des Verfahrensablaufs	23
7 Schlussbetrachtung	24
7.1 Zusammenfassung	24
7.2 Fazit	25
7.3 Ausblick	25
8 Literaturverzeichnis	26
Anhang	28
A Ergänzende Abbildungen	29

Nomenklatur

A	$[m^2]$	Bezugsflügelfläche
m	$[g]$	Masse
t	$[s]$	Zeit
T	$[^{\circ}C]$	Temperatur

Indizes

T_m	Temperaturmaximum
w_p	Wendepunkt
0	Umgebung

Abkürzungen

ATH	Aluminiumtrihydroxid
AOH	Aluminiummonohydrat
APP	Ammoniumpolyphosphat
CFK	Carbon-faserverstärkter Kunsstoff (<i>Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff</i>)
CF	Carbonfasern (<i>Kohlenstofffasern</i>)
FSM	Flammschutzmittel
FVK	Faserverstärkter Kunststoff
GF	Glasfaser
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
MDH	Magnesiumdihydroxid
NFK	Naturfaserverstärkter Kunststoff
NF	Naturfasern
$Prepreg$	Vorimprägnierte Fasern <i>Preimpregnated Fibers</i>
UD	Unidirektional " <i>Nur in eine Richtung wirkend</i> "
$UP - Harze$	ungesättigte Polyesterharze

Abbildungsverzeichnis

1	<i>Entwicklung und Stadien eines typischen Brandes</i>	3
2	<i>Kristallstruktur von Blähgraphit</i>	4
3	<i>Ohio State University Brennkammer</i>	7
4	<i>Herstellungsanlage für UD-Prepregs</i>	8
5	<i>Übersicht: Industrialisierungskonzept einer NFK-Prepreganlage</i>	13
6	<i>Sprühanlage der Faserschlichte: Skizze der Düsenanordnung</i>	14
7	<i>Modul 1/6: Aufbringung einer flüssigen Faserschlichte</i>	15
8	<i>Modul 2/6: Aufbringung der Harzdispersion</i>	16
9	<i>Modul 3/6: Aufbringung des Blähgraphits</i>	17
10	<i>Modul 4/6: Aufbringung der GF-Schicht</i>	18
11	<i>Modul 5/6: Harzprägnierungs- und Vorhärtungsvorgang</i>	19
12	<i>Modul 6/6: Verpackung und Sicherstellung der Transportierbarkeit</i>	20
13	<i>Anordnung: Pressverfahren für eine Seitenverkleidung</i>	22
14	<i>Diagramm: Formmassentemperatur über der Zeit der Wärmeeinwirkung bei UP-Harz</i>	23
15	<i>Polykondensation von Furfurylalkohol</i>	24
16	<i>Momentaufnahme eines intumeszenten Wirkprinzips</i>	29
17	<i>Momentaufnahme eines chemischen Wirkprinzips</i>	29
18	<i>DSC-Diagramm von anorganischen FSM</i>	30

Tabellenverzeichnis

1	<i>Anforderungen der Brennbarkeitsklasse S2 bis S5</i>	31
2	<i>Wagenbaulicher Teil für Personenfahrzeuge des öffentlichen Verkehrs</i>	31
3	<i>Datenblatt Flammschutzmittel: Faserschlichte</i>	32
4	<i>Datenblatt Flammschutzmittel: Leistungsvergleich</i>	32

1 Einleitung

Im Zeitalter geringer werdender Ressourcen und globaler Erwärmung ist es wichtig, den Blick nach Nachhaltigkeit nicht aus den Augen zu verlieren, sondern vielmehr sich direkter und ernsthafter darauf zu konzentrieren. Die Verwendung von Kunststoffbauteilen ist momentan noch sehr verbreitet. Jedoch ist der Anteil an Bioverbundwerkstoffen in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen. Der technische Fortschritt ermöglicht es, Materialien, die zuvor ausschließlich aus reinen Kunststoffen hergestellt wurden, ebenfalls mit ähnlichen und zum Teil besseren Eigenschaften aus natürlichen Werkstoffen herzustellen. Die Aussicht, Materialien, die ihre Einsatzzeit erreicht haben oder ersetzt werden sollen, nahezu komplett wiederverwerten zu können, eröffnet völlig neue Möglichkeiten der Effizienz und Rückführung von Produkten. Da Naturwerkstoffe im Allgemeinen anfälliger für hohe thermische Belastungen sind, liegt es nahezu auf der Hand, Gedanken über den Brandschutz weiter zu verfolgen und auszureifen. Die große Schwierigkeit bleibt jedoch, ein geeignetes Flammenschutzmittel zu finden und zu verwenden, welches die ökologischen Vorteile eines Bioverbundproduktes durch seine eigene chemische Zusammensetzung nicht neutralisiert und die mechanischen Charakteristika der Fasermatrix nicht negativ beeinflusst. Daher ist die Forschung im Bereich von möglichen Bioverbundwerkstoffen in brandtechnisch sensiblen Bereichen wie dem Schienenverkehr eine große Herausforderung. Ein großer Schritt in diese Richtung ist die Verwendung von Furanharzen als Matrixsystem, welche durch Polykondensationsreaktionen aushärten. Sie werden durch thermische Zersetzung aus rein pflanzlichen Produkten hergestellt und sind daher nahezu vollständig biologischen Ursprungs. Außerdem weisen sie hervorragende Flammbeständigkeiten und Resistenzen gegenüber chemischen Einflüssen auf.

In dieser Arbeit soll mit Hilfe von bereits gesammelten Erkenntnissen ein Industrialisierungskonzept für einen Bioverbund-Prepreg entworfen werden. Des Weiteren soll mit Hilfe dieses Prepregs ein mögliches Herstellungskonzept einer einfachen Seitenverkleidungen im Schienenverkehr unter Verwendung des Pressverfahrens entwickelt werden.

Der thematische Einstieg erfolgt durch ein Grundlagenkapitel und dem Stand der Technik. Im Anschluss werden die beiden Konzepte dargelegt und erläutert. Abschließend folgt die Schlussbetrachtung und das Fazit dieser Arbeit mit einem Ausblicks auf mögliche zukünftige Schritte.

2 Aufgabenstellung

DLR - Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik
Abteilung Multifunktionswerkstoffe (MFW)
Betreuer: Dipl.-Ing. Jens Bachmann

Thema: Industrialisierungskonzept zur Herstellung von brandgeschützten Bioverbundwerkstoffen für Innenverkleidungen im Schienenverkehr

Nachwachsende Rohstoffe erfreuen sich in Zeiten knapper Ressourcen und der Sensibilisierung auf Themen wie energieeffiziente Werkstoffe und Bauweisen einer erhöhten Nachfrage. Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK), die aus Naturfasern und gegebenenfalls auch aus Bioharzen bestehen, sind in der Lage, eine ökologisch als auch ökonomisch vorteilhafte Alternative gegenüber glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) zu sein. Bisherige Einsatzgebiete beschränken sich allerdings vor allem auf unkritische Anwendungen wie z.B. Verkleidungselemente im Automobilbau. Ein mögliches Anwendungsfeld für Bioverbundwerkstoffe sind Innenverkleidungen von Flugzeugen und Schienenfahrzeugen. Dabei ist besonderes Augenmerk auf sehr strenge Brandschutzanforderungen zu legen. Bisherige Untersuchungen zeigten die Eignung von Bioverbunden mit Furanharzen als Matrixsystem für diesen Zweck. Ein Industrialisierungskonzept für die Herstellung und Verarbeitung der bisher nur im Labormaßstabe getesteten Werkstoffe soll in dieser Studienarbeit erarbeitet werden.

- Einarbeitung in das Themengebiet der Faserverbundwerkstoffe, im speziellen Bioverbunde und deren Herstellungsmethoden
- Literatur- und Patentrecherche zu folgenden Themen:
 - Tränkmethoden für Faserschichten (Naturfaserhalbzeuge)
 - Mischmethoden für pulverförmige Additive in Flüssigharzen
 - Aufbringmethoden für Beschichtungen (Pulverform, z.B. Blähgraphit)
- Optional: Herstellung und Optimierung von Labor-Prepregs für Brandversuche und zerstörenden Werkstoffprüfung
- Erstellung eines (modularen) Industrialisierungskonzepts für einen brandgeschützten Bioverbund Prepreg mit folgenden Merkmalen:
 - Flüssige Faserschichte
 - Harzdispersion
 - Beschichtung
 - Schutzfolie
 - Harzprägnierung und Vorhärtung
 - Verpackungsfolie
- Konzept: Herstellung von Innenverkleidungen aus Prepregs im Pressverfahren am Beispiel einer einfachen Seitenverkleidung.
- Visualisierung des Industrialisierungskonzepts durch Zeichnungen/ Skizzen
- Ausarbeitung wichtiger Parameter wie z.B. Trocknungsleistung
- Schriftliche Ausarbeitung in Form einer Studienarbeit

3 Grundlagen

3.1 Brandschutz bei Faserverbundkunststoff

Im Folgenden wird der Brandschutz bei faserverstärkten Kunststoffen (FVK) erläutert. Auf die grundlegende Charakteristika von verschiedenen Fasern und deren Verarbeitung wird in der zweiten Studienarbeit [“Mischung unterschiedlicher Faserarten für die Vliesherstellung mit Hilfe einer einfachen Laboranlage”] eingegangen.

Grundlegend ist das Brandverhalten eines Kunststoffes durch folgende Faktoren[1] definiert:

- *thermische Stabilität*
- *Geringe Freisetzungsrates brennbarer flüchtiger Bestandteile*
- *hohe Verkohlung.*

Da innerhalb dieser Studienarbeit naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) verwendet werden, muss das *Fasermaterial* als zusätzlicher Faktor ebenfalls berücksichtigt werden. Grundsätzlich wird in Hinblick auf den Brandschutz versucht, ein Material zu verwenden, welches die Brandausbreitung einschränkt. Auf diese Weise ist es in der Lage, seine physischen und mechanischen Eigenschaften beizubehalten. [1]

FVK bestehen zum Einen aus den Fasern und zum Anderen aus einer zusammenhaltenden Matrix. Um ein Bauteil aus FVK thermisch belastbarer zu gestalten, muss die Flammbarkeit in beiden Bereichen reduziert werden. [2] Dies kann auf physikalische und/oder auf chemische Weise geschehen.

Eine Unterteilung des wirkenden Flammenschutzmittels (FSM) in eine feste, flüssige und gasförmige Phase ist daher von Bedeutung, da sie in unterschiedlichen Stadien der Brandentstehung wechselwirken. Als Beispiel sei hier das Aufheizen vor Brandbeginn oder bei der Entflammung genannt.[3]

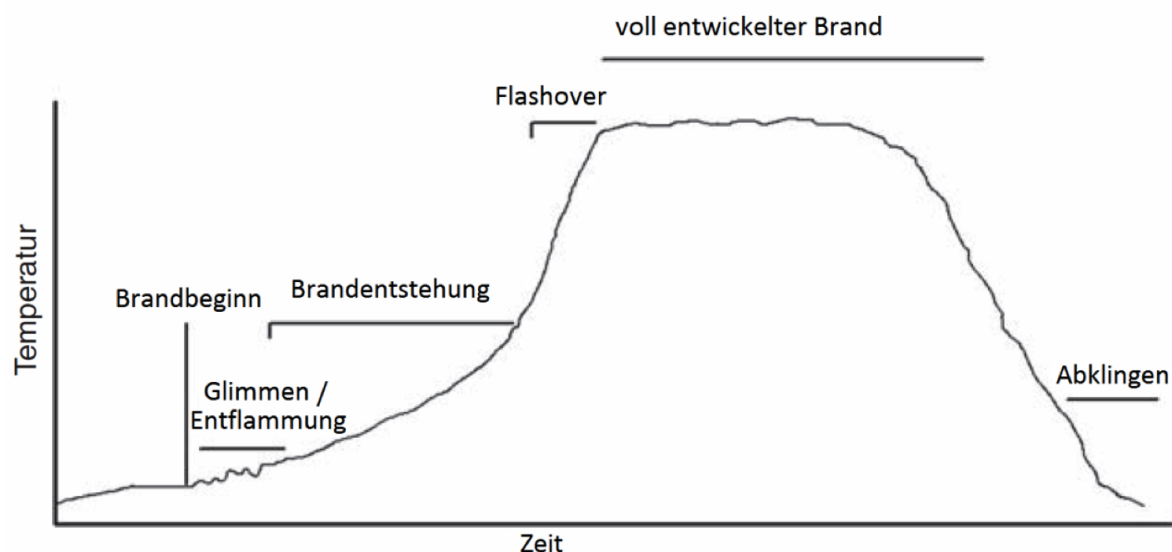


Abbildung 1: Entwicklung und Stadien eines typischen Brandes [2])

Im vorliegenden Diagramm eines typischen Brandverlaufs wird ersichtlich, dass mit zunehmender thermischer Belastung die Temperatur exponentiell ansteigt. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit ein Ansteigen der Temperatur, besonders in brandanfälligen NFK, zu vermeiden bzw. entgegen zu wirken. Es sollen nun physikalische und chemische Möglichkeiten beschrieben werden, die die Flammbarkeit der Fasern beziehungsweise der Matrix reduzieren.

3.1.1 Physikalische Wirkprinzipien

Um den Werkstoff vor externen Einflüssen zu schützen, ist die **Ausbildung einer Schutzschicht** die am nächsten liegende Lösung für ein physikalisches Wirkprinzip. Diese muss eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, um das darunter liegende Material ideal schützen zu können. Ein genutztes Medium hierfür ist Gas. Bei doppelverglasten Fenstern nutzt man die geringe Wärmeleitfähigkeit der Luft aus, um eine wärme- beziehungsweise kälteisolierende Schutzschicht zwischen zwei Fensterscheiben zu schaffen. Ein Wärmestrom von einer warmen zu einer kalten Umgebung wird durch die Isolierung stark behindert.

Um eine Gasschicht zwischen einer Wärmequelle wie einem Feuer und dem zu schützenden FVK zu schaffen, eignet sich Blähgraphit. Es wird als feines Pulver oder als gröbere Flocken direkt auf das Material aufgetragen. Damit das Blähgraphit bei hoher thermischer Belastung seine Schutzwirkung freisetzen kann, wird in die Kristallstruktur des Graphits ein Treibmittel wie Melamin[4] eingelagert, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist.

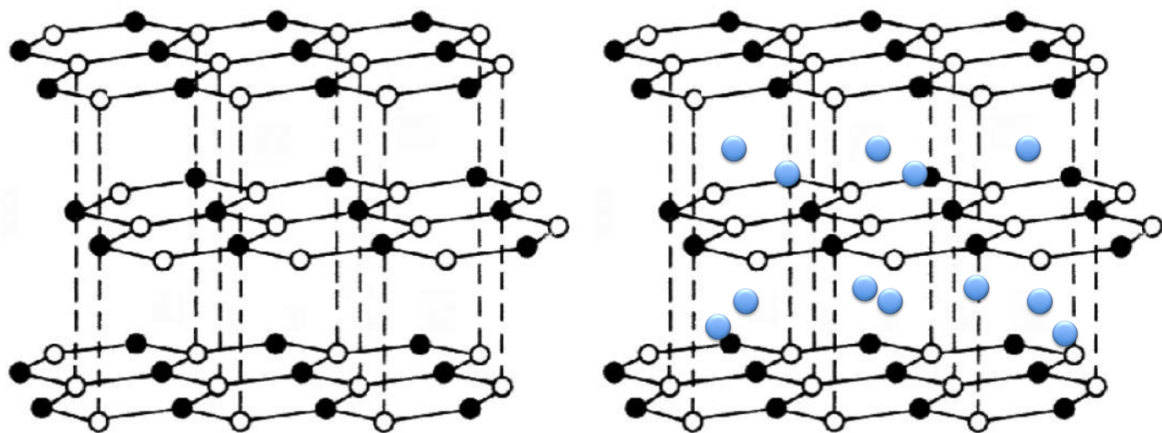
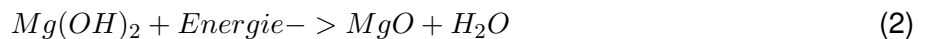
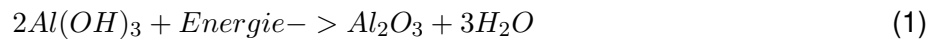


Abbildung 2: links: Kristallstruktur von Blähgraphit; rechts: Kristallstruktur von Blähgraphit mit eingelagerten Molekülen eines Treibmittels [2])

Blähgraphit ist ein bekannter Vertreter der sogenannten intumeszenten FSM. Diese schwellen bei starker Hitzeeinwirkung an und bilden eine schaumartige Schicht aus. Diese wirkt durch Gaseinschlüsse isolierend (Siehe Abbildung 16 auf Seite 29). Die ausgebildete Schicht kann je nach Dosierung zwischen 1 bis 100 Millimeter betragen und hat sich durch Vernetzungsreaktionen verfestigt. Die Volumenvergrößerung kann demnach bis zum ca. 100-fachen der eigentlichen Schicht heranwachsen.

Eine weitere Möglichkeit, einen physikalisch wirkenden Flammschutz zu erzeugen, ist das **Kühlen** des Materials. Durch Einwirken von großer Hitze zersetzt sich das aufgetragene FSM und reagiert endotherm mit der heißen Umgebung. Hochenergetische Radikale werden absorbiert und niederenergetische werden an der reagierenden Oberfläche abgegeben. Dadurch wird dem Brand Energie in Form

von Hitze entzogen, was auf Grund des kälter werdenden FSM zu einer Abkühlung des zu schützenden Werkstoffes führt. Je nach Dosierung kann die Oberflächentemperatur am Material die zum Brand benötigte Temperatur unterschreiten. Im Fall von Aluminium- (ATH) oder Magnesiumhydroxid (MDH) wird zusätzlich im Verlauf des Prozesses Wasser freigesetzt, welches die Kühlwirkung verstärkt. Beide ablaufenden Prozesse sind in Form von Reaktionsgleichungen im Nachfolgenden aufgestellt. [4]



An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Grenze zwischen physikalischen und chemischen Wirkprinzipien fließend sein kann. Die meisten FSM bestehen aus einer Kombination zwischen beidem. Es soll jedoch im Folgenden ein rein chemisches Wirkprinzip erläutert werden, um den Unterschied zwischen physikalischen Wirkprinzipien mit chemischen Anteilen und einem rein chemischen Wirkprinzip zu verdeutlichen.

3.1.2 Chemische Wirkprinzipien

FSM, die auf chemischen Wirkprinzipien basieren, besitzen eine größere Verträglichkeit mit dem zu schützendem Material. Sie gehen chemische Bindungen mit der Matrix ein und sind fester Bestandteil des FVK. Bei physikalisch wirkenden Mitteln kann die Aufbringung unter Umständen nicht flächendeckend oder ungleichmäßig erfolgen. Die Bindung zum schützenden Werkstoff kann möglicherweise Fehlstellen aufweisen und daher nicht die komplette Oberfläche vor hohen thermischen Einflüssen bewahren. Eine Fehlstelle würde genügen, um dem Brand einen ausreichenden Nährboden zu verschaffen. Nachteile bei chemischen Wirkprinzipien sind die erhöhte Freisetzung von toxischem Rauch sowie korrosiven Gasen bei der Verbrennung.

Beispiel eines chemischen Flammenschutzprozesses sind Reaktionen mit Ammonium Polyphosphat (APP). Eine durch den Brand entstehende Oberflächenschicht aus festen, verkohlten Phosphorverbindungen schützt die darunter liegende Materialschicht (siehe Abbildung 17 auf Seite 29). FSM wie Metallphosphinate erhöhen zudem den Flammenschutz, da sie in gasförmiger Phase den Radikalkettenmechanismus bei der Verbrennung des zu schützenden Materials unterbrechen, indem sie mit dem freien Luftsauerstoff reagieren und diesen binden.

Ammonium Polyphosphat reagiert bei hohen Temperaturen (>250° C) und zerfällt in HPO_3 :



Bei Verwendung von rotem Phosphor reagiert dieser bei der Verbrennung zu Phosphoroxid. Durch anschließenden Entzug von Wasser aus der Umgebung wird wie beim APP HPO_3 gebildet:



Das bei beiden entstandene HPO_3 dient als Katalysator, um zum Einen eine Schicht aus Kohlenstoffketten zu generieren und zum Anderen bei ausreichender Menge des FSM Wasser zu emittieren:



3.2 Anforderungen an Kabinenmaterialien

Um einen Werkstoff als Innenverkleidung im Schienenverkehr einsetzen zu dürfen, muss sein Brandverhalten zunächst Klassifiziert werden. Dies geschieht nach [DIN EN 45545] (zuvor: [DIN 5510-2:2009-05]). Eingestuft werden hierbei das Brennverhalten und die begleitenden Brandnebenerscheinungen wie Rauchbildung und Tropfverhalten. Die vollständige Prüfung beinhaltet die Zuordnung der Brennbarkeits-, Rauchentwicklungs- und Tropfbarkeitsklasse, sowie die Ermittlung der Toxizitätskennzahlen anhand der gesetzlich zulässigen Expositionsdauern.

3.2.1 Vorgang der Klassifizierung

Jedes verwendete Bauteil ist einer bestimmten Klasse zugeordnet und besitzt daher ihm zugehörige Prüfverfahren. Hierbei müssen mehrere Prüfdurchgänge pro Klasse durchgeführt werden. Aus allen gewonnenen Ergebnissen der Einzelprüfungen wird der Mittelwert gebildet, um die gesamte Klasse des Bauteils bewerten und dieses einstufen zu können. Bei der Dokumentation der Prüfungen ist es wichtig, jegliche Einzelergebnisse, Mittelwerte sowie die Einstufung in die jeweilige Klasse anzugeben. Auffälligkeiten und Beobachtungen während der Prüfung müssen ebenfalls dokumentiert werden.

Die Probengeometrie muss eindeutig und genau beschrieben werden. Idealerweise wird eine Standardgeometrie verwendet, welche im nächsten Abschnitt genannt wird. Hierbei ist die Dicke des Materials immer anzugeben. Ebenfalls müssen Aufbau und die Materialzusammensetzung beschrieben werden, welche gerade bei der Prüfung von FVK-Bauteilen erheblichen Einfluss haben. Sollte der Einsatz einer Standardgeometrie nicht möglich sein, da das zu prüfende Teil eine unsymmetrische oder im Einsatz nicht festgelegte Geometrie besitzt, müssen die wesentlichen Abmessungen und Maße durch Zeichnungen, Skizzen etc. angegeben werden. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass bei in Dickenrichtung unsymmetrischen Proben die Beflammungsseite explizit angegeben werden muss. Ein Durchbrennen des Materials ist in jedem Fall zu vermerken.

3.2.2 Durchführung der Prüfung

Für die Innenverkleidung von Schienenfahrzeugen ist die Brennbarkeitsklasse S3 angegeben. Daher wird im Folgenden nur auf diese eingegangen. Die Einstufung und Anforderung an das Material wurden den Tabellen 1 und 2 auf Seite 31 entnommen.

Die Prüfung der Brennbarkeitsklasse S2 bis S5 findet nach [DIN 54837] statt. Es werden 5 Proben benötigt, welche eine Probengeometrie von 190 mm x 500 mm x Erzeugnisdicke aufweisen. Sollte das zu prüfende Bauteil kleiner als die vorgegebene Geometrie sein, oder ist die Entnahme der Standardmaße aus sonstigen Gründen nicht möglich, so muss das Bauteil im Original beziehungsweise in geeigneten Abschnitten geprüft werden. Sofern ein zu prüfendes Verbundbauteil nicht tiefer als 10 mm geschädigt wird, kann in diesem Fall die Dicke des Prüfkörpers auf 40 mm begrenzt werden. Sollten nach [DIN 53290] festgelegte Kernverbunde stumpfe Stöße im eingebauten Zustand besitzen, so muss

eine Prüfung an Proben mit Stoßfuge erfolgen. Dies gilt ebenfalls für Bauteile, bei denen ein Flammenangriff auf die Schnittkante möglich ist. In beiden Fällen muss die Stoßfuge in Breitenmitte der Probe und parallel zur Längskante angeordnet werden.

Eine Beflammungsanordnung nach [DIN 54837] ist in Abbildung 3 dargestellt. Sollten Proben, wie oben bereits angesprochen, in Dickenrichtung eine Asymmetrie aufweisen, so müssen Vorder- und Rückseite beflammt werden.

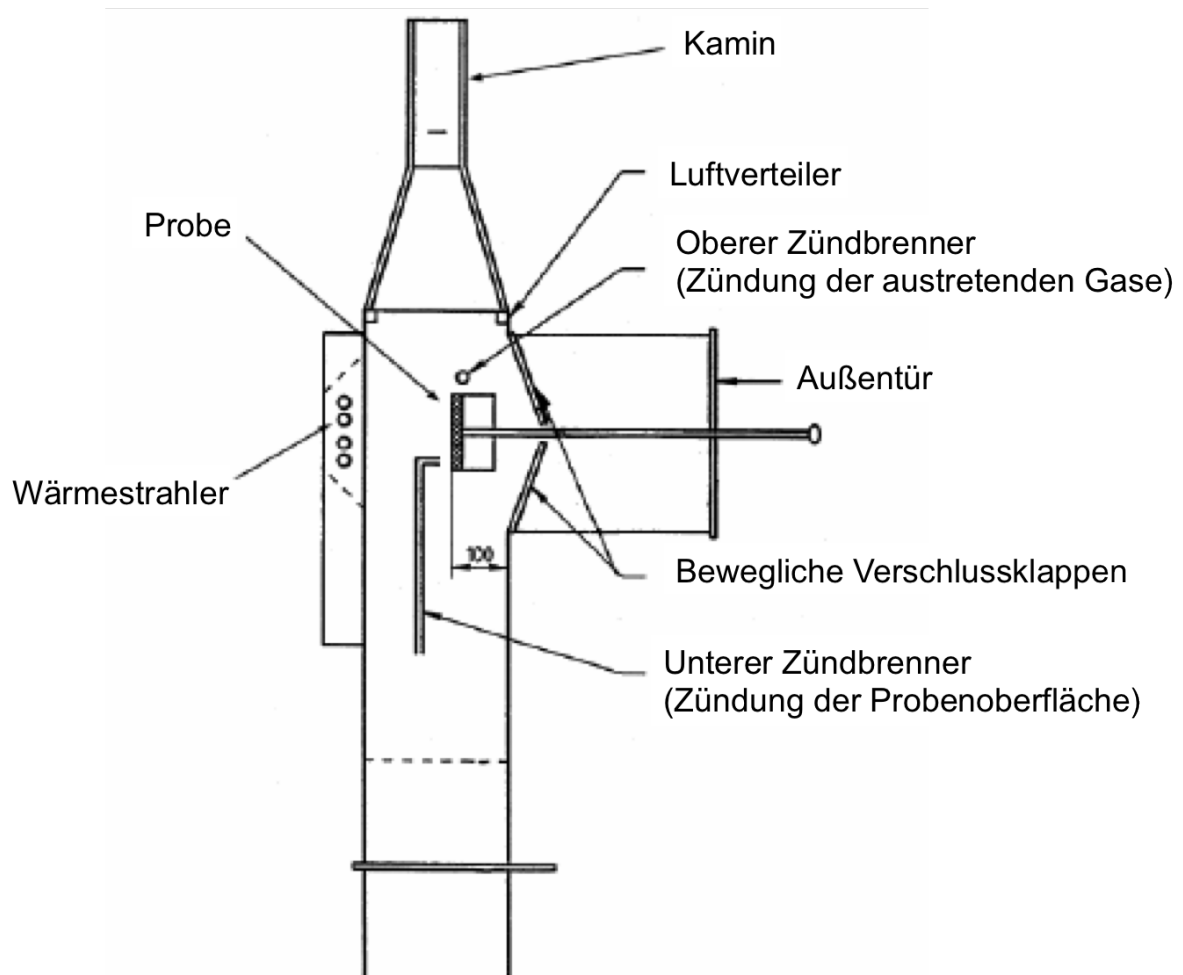


Abbildung 3: Ohio State University Brennkammer [5])

3.3 Brandschutz von Prepregs

Prepreg ist eine Kurzform für *preimpregnated fibers (engl.)* und bezeichnet vorimprägnierte Fasern. Sie werden in den meisten Fällen zur Herstellung von Formteilen im Press- und im Autoklav-Verfahren verwendet. Bei diesen Herstellungsverfahren werden Prepregs unter Druck in eine Form gebracht und werden durch eine Temperaturbeaufschlagung ausgehärtet. Der Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass der Matrixaufbau des Harzes durch einen Tränkungsprozess der Fasern unabhängig vom Formvorgang stattfindet. Ein gleichmäßiges Matrixgefüge innerhalb des Prepregs ist von großer Bedeutung für dessen Qualität in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Mit Hilfe einer Prepreganlage können beispielsweise UD-Prepreg-Rollen kontrolliert und reproduzierbar nach Abbildung 4 hergestellt werden.

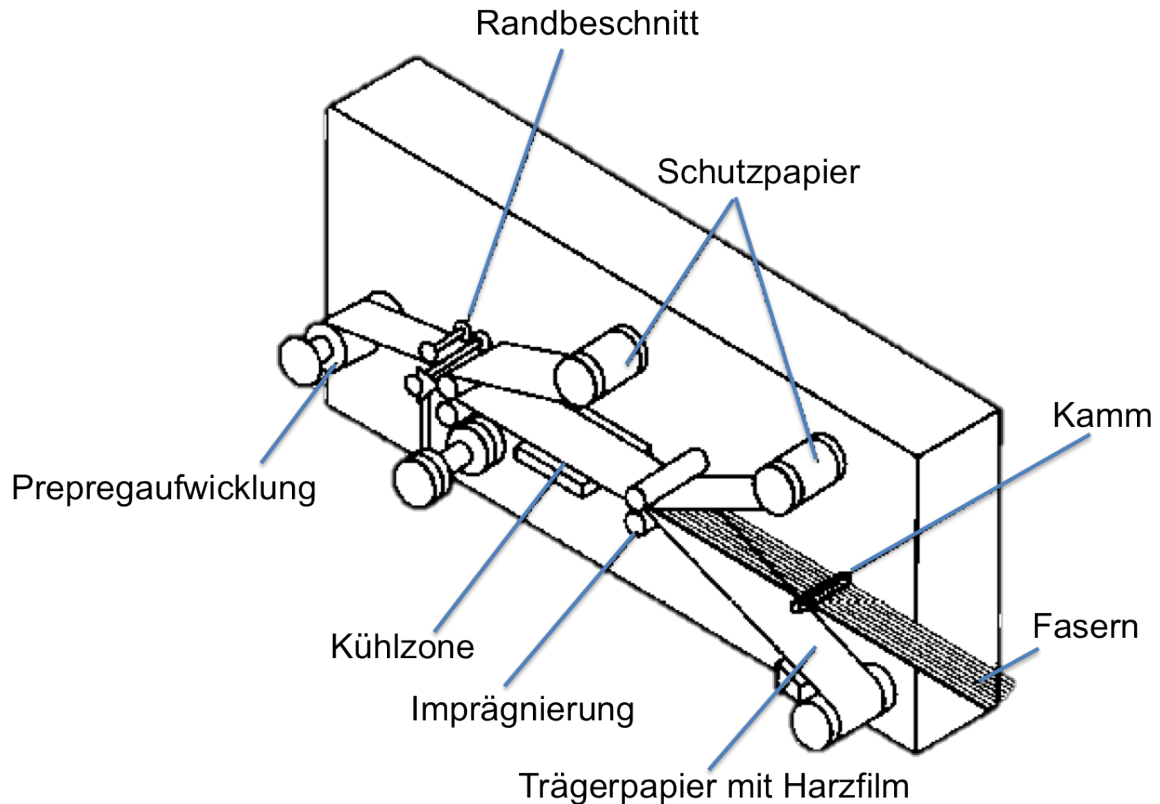


Abbildung 4: Herstellungsanlage für UD-Prepregs [6])

Bei sogenannten UD-Prepregs (*unidirektionale Prepregs*) sind alle Fasern parallel angeordnet. Zu Beginn werden Einzelfasern mit Hilfe einstellbarer Kämme ausgerichtet und parallelisiert. Das entstandene Faserband wird nun auf einer beheizten Kalandrierwalze mit einem mit Harz beschichtetem Trägerpapier verpresst. Das Harz durchdringt dabei die Faserstruktur des Faserbandes und benetzt jegliche Faseroberflächen im Fasergewebe. Anschließend wird eine weitere Trägerpapierschicht auf die noch freie Seite unter Druck aufgetragen. Um den Aushärtvorgang zu unterbinden, wird das Prepregband abgekühlt, beschnitten und auf einer Rolle endlos abgewickelt. Diese Rollen müssen bei -20 bis -18°C gelagert werden, da sie auch bei niedrigen Temperaturen langsam aushärten. Je nach Zusammensetzung des Matrixharzes ist eine Rolle Prepreg maximal 6 Monate lagerfähig. [7] Um verschiedene Anforderungstypen abzudecken, werden auch nahezu allen anderen Formen von textilen Geweben und Gelegen als Prepreg hergestellt.

Wird Prepreg verarbeitet, muss es ca. 6 Stunden zuvor aufgetaut werden. Dies muss möglichst unter Luftabschluss statt finden, um Kondensation von Luftfeuchtigkeit an der Prepregoberfläche zu vermeiden. Anschließend werden benötigte Lagen beim sogenannten Vorkonfektionieren zurecht geschnitten und nach Legeplänen sortiert. Da bereits bei Raumtemperatur der Aushärtvorgang statt findet, kann eine gewisse Oberflächenklebrigkeit (Tack) festgestellt werden. Für Arbeiten mit geringen Ansatzklebflächen wie "*Über-Kopf-Arbeiten*" oder Ähnlichem kann das Prepreg bei maximal 50°C leicht erwärmt werden. Dies führt zu einer Verstärkung des Tacks. Nach dem Anbringen wird das Prepreg mit Hilfe von Handwalzen oder TPTFE-Schabern leicht an die zu haftende Oberfläche angedrückt. Der endgültige Aushärtvorgang erfolgt mit Aufbringen eines Vakuums unter einer Trennfolie innerhalb eines Autoklavs- oder Vakuumsackverfahrens. Alternativ kann auch zum Teil eine hydraulische Presse mit beheizten Werkzeugen verwendet werden. Dieser Herstellungsvorgang kann gut automatisiert bzw. teilautomatisiert werden und findet zum Beispiel in der Flugzeugindustrie in Form von NC-gesteuerten

Tape-Legemaschinen Verwendung. [6]

Um einen Brandschutz des Prepregs zu realisieren, muss entweder ein FSM dem Harz hinzugefügt, oder auf die Oberfläche aufgetragen werden.

4 Stand der Technik

4.1 Konzepte für den Brandschutz bei Faserverbundwerkstoffen

Für Faserverbundwerkstoffe eignen sich die in Kapitel 3 angesprochenen Wirkprinzipien, um eine bessere thermische Verträglichkeit zu ermöglichen. Da die Auswahl des Fasermaterials einen nicht ausreichenden bis ungenügenden Beitrag zum Flammenschutz bietet, muss die Matrix optimiert werden. Übersichtshalber werden die möglichen FSM nach ihrer chemischen Wirkungsweise in folgende Flammenschutzgruppen gegliedert:

- *Halogenhaltige Flammenschutzmittel*
- *Phosphorhaltige Flammenschutzmittel*
- *Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel*
- *Intumeszierende Systeme*
- *Anorganische Flammenschutzmittel*

4.1.1 Halogenhaltige Flammenschutzmittel

Halogenhaltige FSM sind eine der effektivsten FSM, die unter den oben genannten Verwendung finden. Während des Verbrennungsvorgangs (Pyrolyse) entweichen hochenergetische Wasserstoff- (H^+) und Hydroxid- (OH^{2-}) Radikale aus dem Faserverbundmaterial. Diese nähren die Flamme und fördern die weitere Zersetzung des restlichen FVK. In der Gasphase wirken die Halogene dem Radikalkettenmechanismus entgegen und bringen diesen bei ausreichender Konzentration zum Stillstand (Siehe Abbildung 17). Sie können als Brandschutz nahezu problemlos additiv (*2-Phasengemisch mit der Polymermatrix*) sowie reaktiv (*eingebettet in die Polymermatrix*) in fast allen Kunststoffen zugesetzt werden. Brom- oder Chlorverbindungen werden dabei am meisten verwendet. Die Wirkung von Brom setzt aufgrund seiner schwächeren chemischen Struktur früher ein als Chlorverbindungen. [8] Ein Nachteil bei der Verwendung von halogenhaltigen FSM ist die Bildung korrosiver Gase, wie z.B. Bromwasserstoff (HBr) oder Chlorwasserstoff (HCl). Zusätzlich wird die Rauchgasdichte erhöht und die Gefahr der Entstehung toxischer Dioxine steigt. Da bei der Verwendung von Materialien der Aspekt des Umwelt- und Gesundheitsschutzes immer mehr an Bedeutung gewinnt, wird inzwischen vermieden auf halogenhaltige FSM zurück zu greifen. [9] Zwar wurden bisher nur wenigen Substanzen schädliche Auswirkungen nachgewiesen, wenn sie jedoch auftauchten, waren die Folgen extrem. Dadurch ist die Gruppe der halogenhaltigen FSM im Allgemeinen umstritten und führte dazu, dass besonders strenge Auflagen von den Behörden folgten. Selbst die Industrie führte freiwillige Selbstkontrollen durch, um diese Stoffe gravierend zu reduzieren oder in der Lage zu sein, vollständig auf sie zu verzichten. Die schrittweise Verbannung eines der effektivsten FSM ebnete jedoch den Weg für den Einsatz halogenfreier FSM.

4.1.2 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel

Zu Phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln zählen zum Einen der **"rote Phosphor"** und zum Anderen **"organische Phosphorverbindungen"**, wie dem Ammoniumpolyphosphat (APP). Beide Varianten unterscheiden sich vollständig in ihrem chemischen Aufbau, jedoch weisen beide eine nahezu gleiche Wirkungsweise auf. Bei großer externer Wärmewirkung auf das feste FSM kondensieren durch Pyrolyse Phosphorsäuren aus, die dem zu schützenden Werkstoff Wasser entziehen. Durch diese chemische Reaktion beginnt an der Oberfläche eine Verkohlung (*Carbonisierung*). Diese entstandene

Schicht schützt das darunter liegende Material vor weiterer Sauerstoff- und Wärmezufuhr und unterbindet dadurch ein weiteres Aufflammen und Ausbreiten des Brandes. Im Idealfall führt dies zum Stopp des Feuers [10, 9, 8].

Hauptfunktion dieses Flammschutzverfahrens ist demnach die Ausbildung einer Verkohlung, welche als Trenn- und Schutzschicht zum Brand und dessen pyrolytischer Bestandteile fungiert. In Abbildung 17 ist das Wirkprinzip dargestellt. Wie bei den halogenhaltigen FSM dienen auskondensierende Radikale zum Unterbinden des Brandes und Verkohlung der Oberfläche. Im Gegensatz zu ihnen bilden sich zwar als Endprodukt weniger giftige Stoffe aus, jedoch wird als Zwischenprodukt bei der Pyrolyse gesundheitsschädlicher und giftiger Ammoniak gebildet. [11]

4.1.3 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel

Auf Stickstoffverbindung basierende FSM setzen ebenfalls durch Kühlung, Decklagenbildung und Verdünnung der Pyrolysegase eine brandhemmende Wirkung frei. Im Falle eines Brandes brechen die Verbindungen endotherm auf und entziehen so der Wärmequelle zusätzlich Energie. Je nach Ort des Einsatzes laufen unterschiedliche chemische Reaktionen ab. Durch freigesetzte Gase wie Stickstoff oder Ammoniak kann es zu einem Aufschäumen der Matrix kommen, da stickstoffhaltige FSM meist reaktiv in die diese eingearbeitet sind. Gelegentlich, wie im Fall des APP, werden Stickstoffverbindungen auch additiv zugesetzt. In diesem Fall wirkt das FSM zusätzlich carbonisierend.

4.1.4 Intumeszierende Systeme

Intumeszierende FSM zeichnen sich durch ein Aufschäumen auf Grund von starker Hitzeeinwirkung aus. Wie bereits erwähnt, bildet diese Aufschäumung eine Dämmung, die den darunter liegenden Werkstoff vor starken Wärmeeinflüssen schützt.[8] Ein weit verbreitetes intumeszierendes FSM ist das zuvor genannte Blähgraphit. Es zeichnet sich durch seine geringen Kosten und leichte Aufbringungsmöglichkeit aus. Die Aufbringung kann entweder in Form eines Pulvers durch Aufsprühen in wässriger Lösung oder durch Verteilung gröberer Flocken auf der Werkstoffoberfläche erfolgen. Diese Stoffe werden meist nie allein, sondern in Kombination mit im Harz befindlichen FSM verwendet. Bisher finden die intumeszierenden FSM bei der Sicherung von Kabeln, Rohren, Betonpfeilern etc. Verwendung. Bekannter Vertreter ist hier die sogenannte "*Brandschutzfarbe*". Im Zuge dieser Studienarbeit soll auch die Verwendung von diesem FSM in FVK betrachtet werden.

4.1.5 Anorganische Flammschutzmittel

Anorganische FSM zeichnen sich dadurch aus, dass sie innerhalb einer endothermen, chemischen Reaktion Wasser abspalten. Dies hat sowohl eine kühlende als auch eine Pyrolysegas verdünnende Wirkung. Meist handelt es sich bei diesen Stoffen um metallische Verbindungen, wie ATH oder MDH. Die chemischen Abläufe sind bereits im Grundlagenkapitel durch die Gleichungen 1 und 2 dargestellt. Ein Vorteil dieser Stoffe ist ihre geringe Wärmebeaufschlagung, die benötigt wird, um die brandschützenden Reaktionen in Gang zu setzen. Leider ist dies auch ein Nachteil, der beim Aushärten des Werkstoffes berücksichtigt werden muss. Die Abbildung 18 auf Seite 30 verdeutlicht die niedrigen Starttemperaturen. Hervorzuheben ist jedoch auch die vergleichsweise geringe Emission von Rauch und toxischen Gasen während der Pyrolyse.

4.2 Furanharz

Um einen Bioverbund mit hohem, biologischem Anteil herzustellen, genügt es nicht, lediglich die Faser-
auswahl zu beachten. Das Matrixmaterial nimmt einen erheblichen Volumenanteil im fertigen FVK ein.
Üblich verwendete Harze bestehen meist aus Stoffen auf petrochemischer Basis. Für einen Werkstoff
mit hoher ökologischer Güte ist dieses Harz jedoch nicht geeignet. Eine in Forschung befindliche Alter-
native für Bioverbunde ist das Furanharz, welches größtenteils aus pflanzlicher Biomasse gewonnen
werden kann. Zusätzlich wurde durch Studien und Laborversuche belegt, dass einige erdölbasierende
Bestandteile der heutigen petrochemischen Plattformchemikalien durch ihr Gegenstück aus Furan-
Derivaten ersetzt werden können. [12] Neben ihrem hohen, biologischen Anteil besitzen Furanharze
eine gute Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen, sowie Resistenz gegenüber Lösungsmitteln.
Aus diesem Grund werden sie seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts auch im Luftfahrtbereich
erprobt. Ein wichtiger Punkt für den Einsatz in sicherheitsrelevanten Bereichen ist die Feuerfestigkeit
des Harzes und die geringe Rauchemission bei der Pyrolyse. [13] Bei der Verarbeitung ist jedoch zu
beachten, dass das Material mit Oxidation und Schwund beim Aushärtvorgang reagiert.

4.3 Bisherige Arbeiten

Bisherige Arbeiten beschäftigten sich mit der Erprobung neuer FSM, wie der Verwendung von Fu-
ranharz als Matrix in Kombination mit Blähgraphit als Oberflächenschutz. Ziel sollte es sein, einen
NFK herzustellen, der einen hohen, biologischen Anteil aufweist, jedoch keine wesentlich schlech-
teren Materialeigenschaften im Gegensatz zu konventionellen FVK besitzt. Versuche belegten, dass
das biologische Furanharz gute Brandschutzeigenschaften aufweist. Zur Beschichtung des Blähgra-
phits hat sich die Aufbringung grober Flocken gegenüber Aufsprühen einer wässrigen Pulverlösung für
vorteilhaft erwiesen. Die Deckschicht ist gleichmäßiger und der Grad von Fehlstellen geringer.

5 Industrialisierungskonzept

5.1 Allgemein

Damit Bioverbunde im großen Stil verwendet werden können, muss deren Produktion ökonomisch, in großen Mengen und bei reproduzierbar gleichbleibend guter Qualität erfolgen. Um einen Einsatz im Schienenverkehr und Flugzeugbau oder einen denkbaren Einsatz im Automobilbau zu ermöglichen, müssen die zuvor erwähnten Brandschutzbedingungen erfüllt werden. Im Folgenden wird ein modulares Industrialisierungskonzept ausgelegt, welches die Anforderung an ein Prepreg aus NFK abdeckt. Abbildung 5 zeigt einen erarbeiteten Industrialisierungskomplex. Die Umsetzung der 6 Module basiert auf gefundener Literatur, eigenen Erfahrungen aus dem Umgang mit NFK und Erfahrungsberichten aus vorangegangenen Arbeiten.

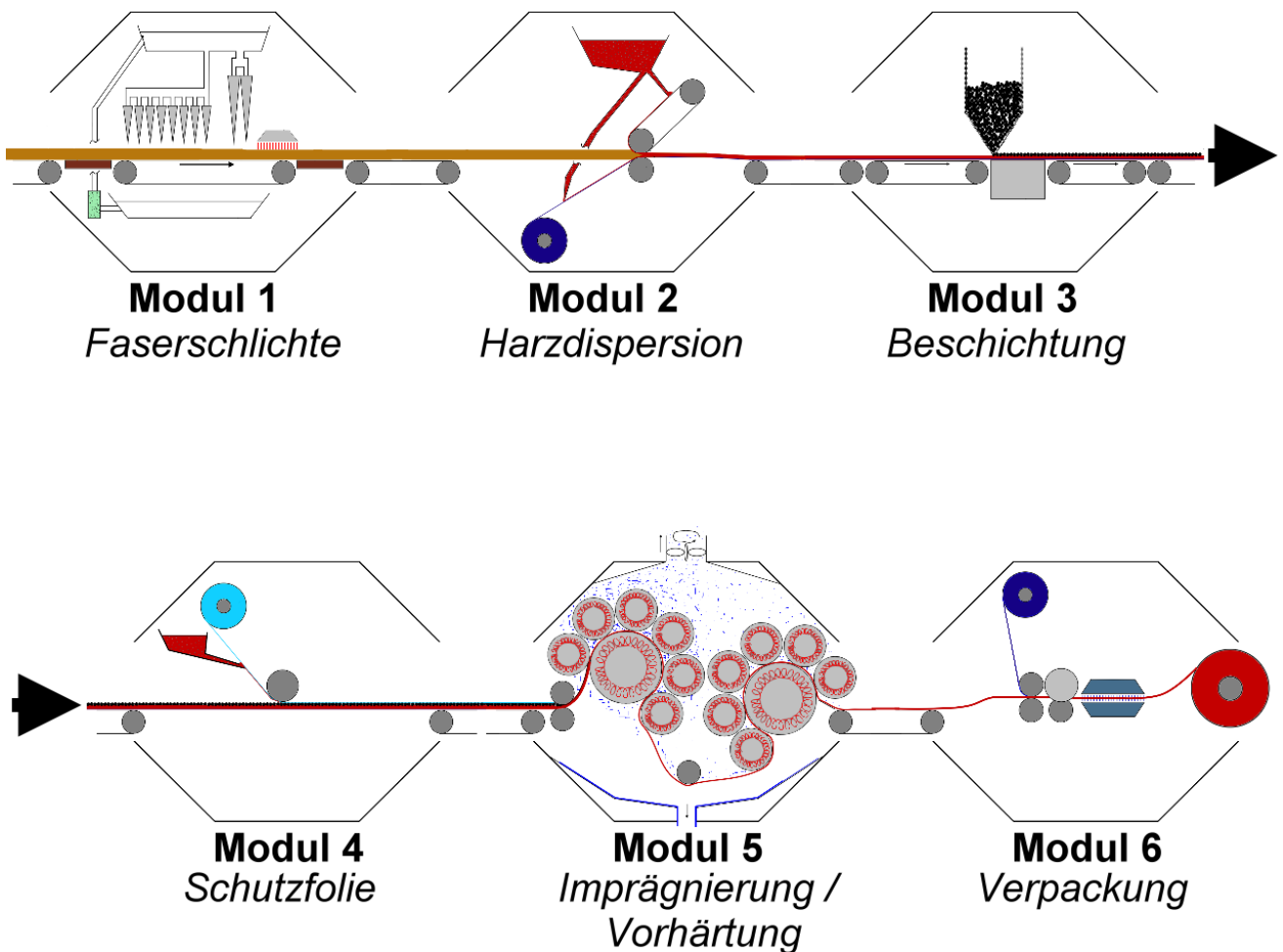


Abbildung 5: Übersicht: Industrialisierungskonzept einer NFK-Prepreganlage

Es sei darauf hingewiesen, dass die gezeigten Darstellungen lediglich Prinzipskizzen sind und im Zuge dieser Arbeit keine konstruktiven und maßgerechten Zeichnung abbilden sollen. Vorwiegend sollen Ideen und Vorschläge der nötigen modularen Bestandteile beleuchtet und inhaltlich beschrieben werden.

5.2 Modulares Konzept

Die Aufbringung eines Brandschutzes kann, wie in Kapitel 3 und 4 bereits beschrieben, auf mehrere Weisen erfolgen. Da der biologische Anteil im NFK so hoch wie möglich sein soll, sollten FSM mit hohem biologischen Anteil bevorzugt verwendet werden. Zudem muss im Brandfall ein Ausgasen von giftigen Dämpfen vermieden werden. Daher wird für dieses Industrialisierungskonzept der FVK eine Kombination aus zwei verschiedenen FSM zugesetzt. Zum Einen wird ein entsprechendes, brandhemmendes Harz verwendet und zum Anderen wird die Oberfläche des NFK so behandelt, dass dies effektiver hohen thermischen Belastungen problemlos ausgesetzt werden kann, ohne Gefahr zu laufen, die Fasermatrix zu zerstören. Im Folgenden wird jedes einzelne Modul in Hinsicht auf Funktion und Ablauf genauer erläutert.

5.2.1 Flüssige Faserschichte

Eine Faserschichte kann mehrere Funktionen besitzen. Zum Einen werden die Fasern vor der Verarbeitung in einer Faserschichte getränkt oder mit dieser besprüht. Dies senkt die spröde Eigenschaft der Fasern und macht sie unempfindlicher gegen Reibungskräfte, die z.B. durch Weben oder Transportwege innerhalb einer Produktionsmaschine auftreten. Des Weiteren sind Faserschichten ein zusätzliches Bindemittel zwischen Fasern und Matrix. Durch zusätzliche Molekülverkettungen haftet die Matrix besser an der Faser und steigert so die Festigkeit des Verbundwerkstoffes. Außerdem unterbindet es einen möglichen Wassertransport zwischen Umgebung und Fasern[14, 15]. Die NF werden auf diese Weise vor Feuchtigkeit geschützt. Durch den später beschriebenen Härtingsprozess wird Wasser aus der Matrix freigesetzt. Dieses kann sich in den NF einlagern und diese zum Aufquillen bringen. Dadurch besteht die Gefahr schädlicher Schubspannungen innerhalb des härtenden Faser-Matrix-Gefüges. Des Weiteren würde die Wärmeleitfähigkeit der FVK steigen und der NFK im ganzen an Steifigkeit verlieren.[14] Zu guter Letzt dient es der Aufbringung eines FSM auf die Faseroberfläche. Dies geschieht im vorliegenden Fall mit Hilfe von *Flacavon HVT*, einer wässrigen Lösung eines Flammenschutzpulvers aus organischen phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen.

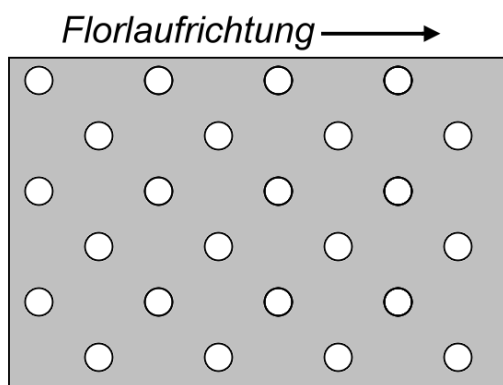


Abbildung 6: *Sprühanlage der Faserschichte: Skizze der Düsenanordnung (Kreis: Düsenöffnungen, Sicht: von oben)*

Anhand Abbildung 7 soll der in diesem Modul stattfindende Prozess erläutert werden. Das **trockene Endlosfaserflor (1)**, bestehend aus NF, wird im ersten Modul des Herstellungsprozesses über **Laufbänder (2)** geführt. An **Stichprobenstelle 1 (3)** wird dem Flor eine rechteckige Probe entnommen. Diese wird gewogen und auf die Einheit $[g/m^2]$ hochgerechnet. In regelmäßigen Zeitabständen wiederholt wird auf diese Weise eine gleichbleibende Qualitätssicherung der Florstärke und -dichte gewährleistet. Diese Angabe ist wichtig, um eine Aussage über das richtige Mischverhältnis zwischen Fasern und Schichte zu treffen, welches später durch eine zweite Stichprobenstelle kontrolliert wird. Als nächstes wird das Faserflor **besprüht (4)**. Dies muss über einen längeren Zeitraum und in größeren verwendeten Mengen an Faserschichte geschehen, damit das Fasermaterial die Möglichkeit hat, durch die Besprühung mit der Faserschichte durchtränkt zu werden (Siehe Abbildung 6). Nicht aufgenommene Schichte kann Mittels eines **Auffangbehälters (5)** und anschließender **Filterung (6)** erneut dem **Schichtetank (7)** durch einen Pumpvorgang zugeführt werden. Alternativ kann dies auch mit Hilfe eines Wasserbads geschehen. Sollten die starken Wasserstrahlen ohne Vorbesprühung auf trockenes Fasermaterial stoßen, besteht die Gefahr der partiellen Auflösung

Abbildung 6 zeigt eine Skizze der Düsenanordnung für die Sprühanlage der Faserschichte. Ein rechteckiges Feld zeigt eine regelmäßige Anordnung von 20 Kreisen, die die Düsenöffnungen darstellen. Ein Pfeil oben links zeigt nach rechts und ist mit 'Florlaufichtung' beschriftet.

des Fasergefüges. Die Wasserstrahlverfestigung findet im Anschluss statt. Eine oberhalb angebrachte **Düsenanordnung (8)** schießt aus mehreren nebeneinander und hintereinander angeordneten Öffnungen Strahlen der Faserschichte auf das Faserflor. Dadurch verweben sich die Fasern ineinander und erhöhen somit die Festigkeit ihres Gefüges. Anschließend wird das nasse Faserflor **getrocknet (9)**. Als nächstes wird **Stichprobenstelle 2 (10)** durchlaufen. Hierbei wird nun das Gewicht des Faserflors und der aufgetragenen Schlichte gemessen. Anhand beider Stichprobenwerte (Faserflor im trockenen Zustand; Faserflor im durchtränkten Zustand), kann eine prozentuale Aussage über die Mischverteilung zwischen Fasern und Faserschlichte getroffen werden.

Anhand eines Beispiels soll verdeutlicht werden, auf welche Weise eine Aussage über das Mischverhältnis zustande kommt. Es wird angenommen, dass nach Hochrechnung an Stichprobenstelle 1 eine Messung von 150 g/m^2 vorgenommen wurde. Da aus Vorversuchen ein Massenanteil des *Flacavon HVT* von 12,5 % zur Herstellung des NFK bestimmt wurde, muss dem Faserflor ausreichend Schlichte hinzugefügt werden, dass die anschließende Hochrechnung an Stichprobenstelle 2 einen Wert von etwa $171,5 \text{ g/m}^2$ ergibt. Dieser Wert berechnet sich aus der Annahme, dass keine Fasern das Flor verlassen haben (150 g/m^2) und einem Anteil von $21,48 \text{ g/m}^2$ an Faserschlichte. Im Gesamtgewicht von $171,5 \text{ g/m}^2$ entspricht dies einem prozentualen Gewichtsanteil von 12,5% auf dem gesamten Faserhalbzeug.

Verwendete Daten zum Flammenschutzmittel Flacavon HVT sind Tabelle 3 auf Seite 32 entnommen.

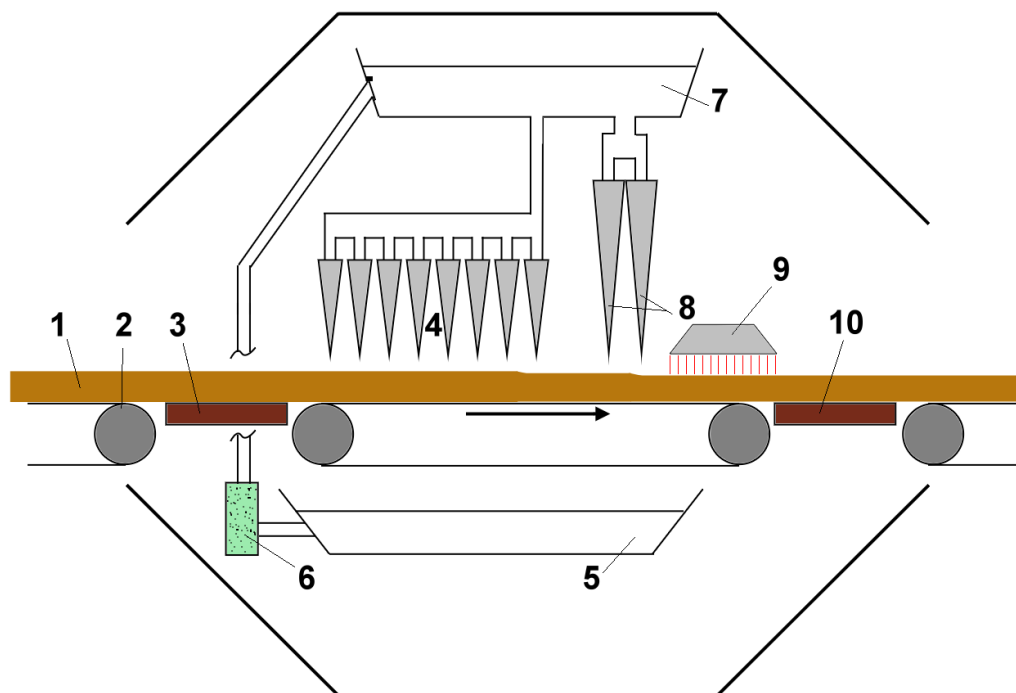


Abbildung 7: Modul 1/6: Aufbringung einer flüssigen Faserschlichte

Abbildung 7 zeigt einen möglichen Aufbau des "Faserschlichte-Moduls". Das rohe Faserflor aus NF, welches zuvor aerodynamisch aufgelöst und vermischt wurde, wird über ein Laufband zu einer Sprühanlage geführt. Die Öffnungen der Düsen sind innerhalb eines kleinen Tunnels angeordnet, um zu verhindern, dass Fasern das labile Gefüge verlassen. Das Transportband, auf dem sich das Faserflor

bewegt, besteht aus einem festem, z.B. gummiartigem Material. Anschließend wird der durchtränkte Flor über ein weiteres Laufband weitergeführt. Durch die Tränkung wird die Bindung zwischen den NF und CF verbessert. Der Faserzusammenhalt steigt geringfügig und das Flor ist weniger anfällig gegen Auflösung verursacht durch den maschinellen Weitertransport. Im Folgenden wird von einem Vliesstoff gesprochen.

5.2.2 Harzdispersion

Das mit Schlichte durchtränkte Vlies wird in diesem Modul mit einer Harzdispersion versehen. (Siehe Abbildung 8). Diese besteht aus einer Mischung aus Furanharz und eines dispergierten, pulverförmigen FSM und bildet im ausgehärteten Zustand die Matrix des Verbundwerkstoffs. Sie ist dafür verantwortlich, dass das Fasergefüge nach dem Aushärten verbunden bleibt. Das Furanharz bietet bereits gute Flammsechzeigenschaften, besitzt während der Pyrolyse eine geringe Rauchentwicklung und ist zu 100% biologischen Ursprungs.[13] Es wird im Brandfall durch das FSM unterstützt. Die Empfindlichkeit auf Oxidation und Schwund ist momentan leider nicht kompensierbar und muss bei der Aushärtung und der späteren Verwendung bedacht werden.[16]

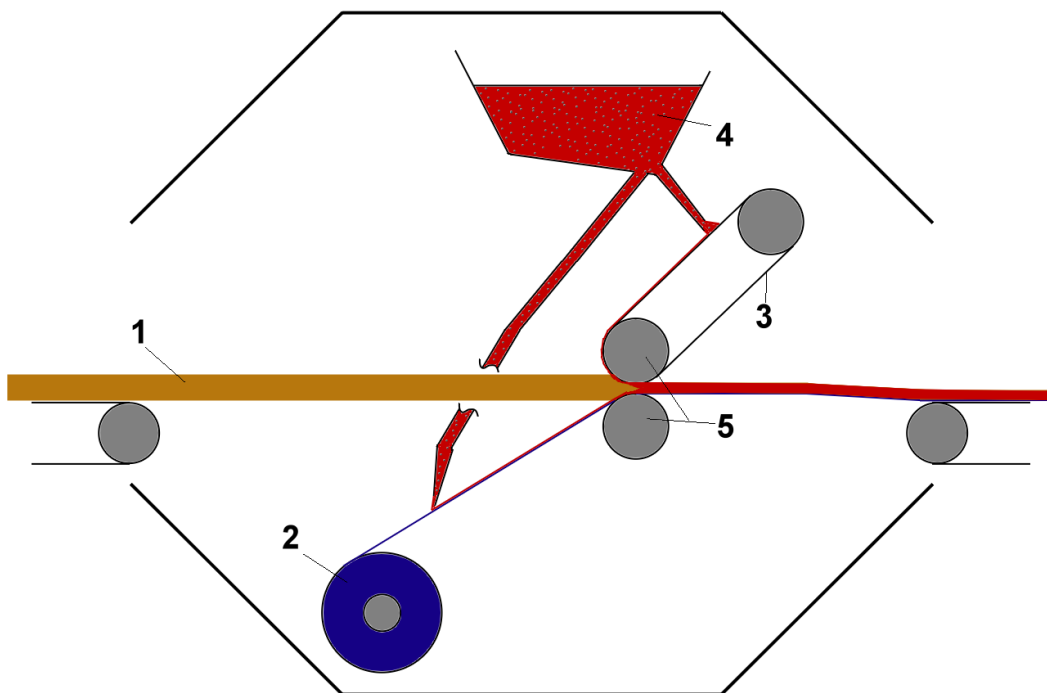


Abbildung 8: Modul 2/6: Aufbringung der Harzdispersion

Um zu gewährleisten, dass sich innerhalb der auf das Vlies aufgetragenen Harzmatrix keine Gaseinschlüsse befinden, wird in diesem Modul folgendermaßen vorgegangen. Als Anschauungsbeispiel dient Abbildung 8. Neben der **Vliesbahn (1)** befindet sich unterhalb davon eine **Papier (2)**- und oberhalb eine mit Harz benetzte, **geschlossene Rundumlaufbahn (3)**. Das Papier des unteren Weges wird von einer Rolle abgewickelt, mit Harz aus einem **Tank (4)** bestrichen und im Anschluss mit dem Vlies zusammengeführt. Die obere Laufbahn wird ebenfalls mit Harz benetzt. Durch die beim Zusammenführen aller drei Wege im **Pressrollenpaar (5)** auftretende Presswirkung verteilt sich das Harz im

Fasergefüge des Vlieses und verdichtet dieses. Da im Zuge des Fertigungsprozesses dem Harz die Möglichkeit einer vollständigen Aushärtung genommen wird, ist eine Entfernung der Papierlage (blau) nach Beendigung der Prepreg Herstellung gewährleistet. Diese Lage dient vorwiegend dem fertigen Erzeugnis als Schutzschicht vor externen Einflüssen, wie z.B. Schmutz und ermöglicht die Lagerung ohne Verkleben mit Auflageflächen, bzw. anderen Prepreg-Materialien.

5.2.3 Beschichtung

Im vorherigen Kapitel wurde erläutert, dass die Furanharzdispersion gute Brandschutzeigenschaften besitzt. Um die Brandbeständigkeit nochmals zu verbessern, wird in diesem Modul eine flockenartige Schicht auf dem Vlies verteilt. Nach der Faserschichte und dem Furanharz soll zum Abschluss das dritte und letzte FSM aufgetragen werden. Es handelt sich dabei um Blähgraphit. Die Aufbringung des Stoffes wurde in bereits statt gefundenen Studien in pulvriger und flockenartiger Form untersucht. Das Pulver wurde mit Wasser versetzt und als Lösung auf die Werkstoffoberfläche aufgetragen. Dieser Vorgang erforderte jedoch eine mehrmalige Anwendung mit einem Trockenvorgang nach jeder Beschichtung. Dies führte zu wesentlich längeren Fertigungszeiten. Eine daher geeignetere Methode ist die Aufbringung von flockenartigem Blähgraphit. Da dieser nicht selbstklebend ist, muss ein Medium als Haftstoff vorhanden sein. [17, 18, 19] Im vorliegenden Fall soll das FSM auf das mit Harz getränkte Vlies aufgebracht werden. Das Harz dient hierbei als Haftmittel, um das Blähgraphit am Werkstoff zu binden.

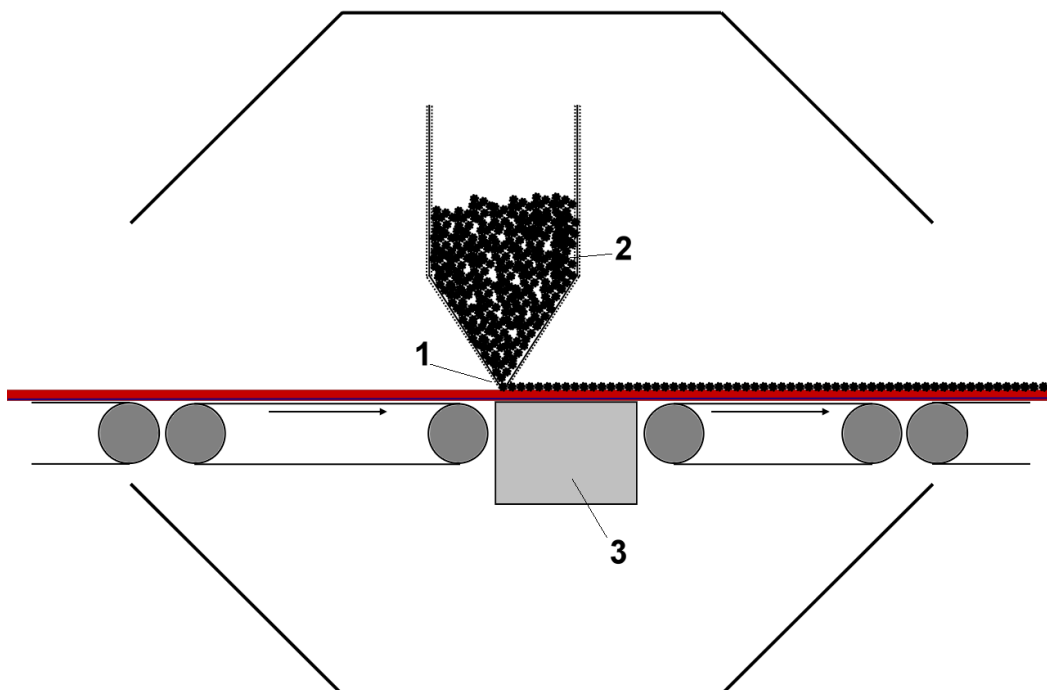


Abbildung 9: Modul 3/6: Aufbringung des Blähgraphit

Das Modul zur Aufbringung besteht aus einer Apparatur mit einem zur Bewegungsrichtung orthogonal stehendem **Schlitz (1)**, welcher über die gesamte Breite des Vlieses eine definierte Flockenschicht aus

Blähgraphit (2) auf der durch das Harz verursachten, klebrigen Prepregoberfläche (Siehe Abbildung 10) verteilt. Um einen steten Fluss des flockenartigen FSM zu gewährleisten, empfiehlt es sich die Verteilungsapparatur leicht vibrieren zu lassen. Blähgraphit ist dahingehend Vorteilhaft, da dieser biologischen Ursprungs ist. Vibrationen, hervorgerufen durch eine **Rüttelmaschine oder -einrichtung (3)**, können die Verteilung verbessern. Das Blähgraphit reagiert bei hohen, thermischen Einflüssen und bildet eine schützende Schicht zwischen dem Brand und dem NFK. Da es normalerweise keine giftigen Gase bei der Pyrolyse freisetzt, ist es eine ideale Ergänzung zum FSM-Gemisch eines Bioverbund-Prepregs.

5.2.4 Schutzschicht

Als mögliche, zusätzliche Schutzschicht kann die Aufbringung einer **Glasfaserschicht (1)** (GF-Schicht) sein. Sie soll dem im Brandfall aufgeblähtem Blähgraphit zusätzliche Stabilität liefern. Dieser ist extrem porös und kann bereits durch leichte externe Einflüsse zerbrechen und abgetragen werden. Die Aufbringung einer GF-Schicht werden jedoch von erheblichen Verlusten begleitet. Zum Einen nimmt das Prepregmaterial an Gesamtgewicht zu, zum anderen muss **zusätzliches Harz (2)** zur Aufbringung verwendet werden. Um einen Gewichtsvorteil gegenüber Prepreg aus Glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) bzw. CFK zu besitzen, muss das Gewicht der auf den NFK aufgetragene GF-Schicht weit unterhalb von $50\text{g}/\text{m}^2$ liegen. Mit Hinsicht auf technologischen Fortschritt soll jedoch die Möglichkeit einer Schutzbeschichtung aus GF mit in das Industrialisierungskonzept aufgenommen werden.

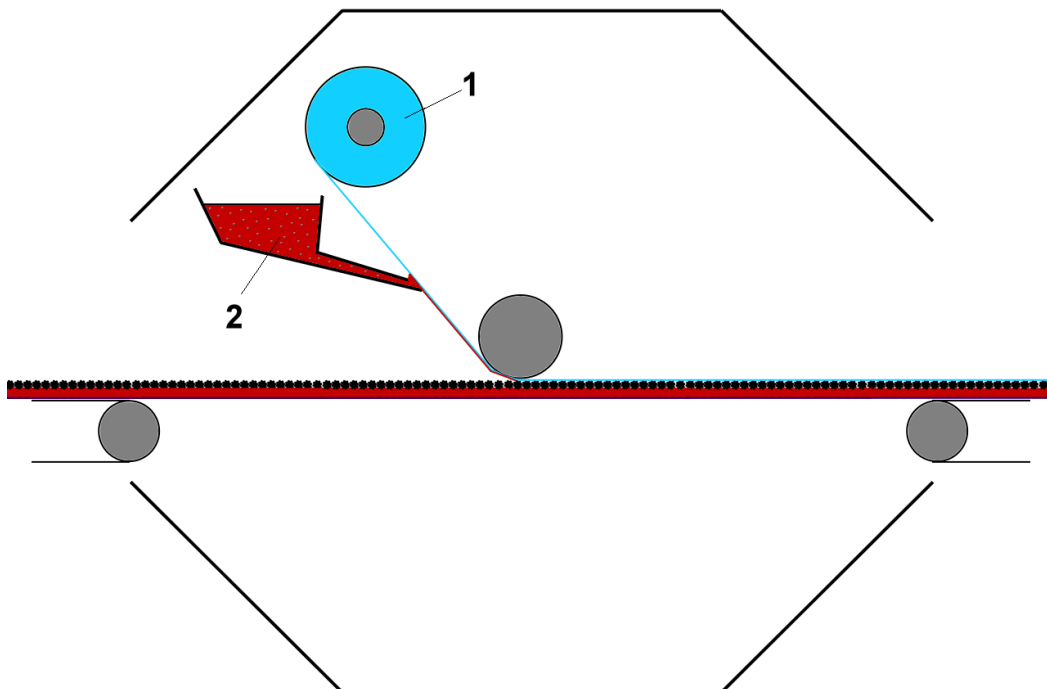


Abbildung 10: Modul 4/6: Aufbringung der GF-Schicht

5.2.5 Harzimprägnierung und Vorhärtung

Um das Harz, die Fasern und das aufgebraute Blähgraphit endgültig miteinander zu verbinden, durchläuft das Vlies mehrere mit Druck beauftragte, beheizte Rollenpaare. Dadurch wird das Gefüge aus allen Bestandteilen zusammengepresst und miteinander verbunden. Das Harz der Matrix verteilt sich so auch in den Faserzwischenräumen. Dem leicht aufliegendem FSM ist auf diese Weise die Möglichkeit genommen die Materialoberfläche zu verlassen.

Die beheizten Pressen besitzen zwei wichtige Funktionen. Zum Einen verdichten sie das beschichtete Vlies und imprägnieren den Vliesstoff vollständig. Zum Anderen sind sie für die Vorhärtung zuständig. Das Furanharz härtet unter Polykondensation aus. Dies führt zur Bildung langer Kohlen-Wasserstoff-Ketten, die sich miteinander verbinden. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Dieses führte bei vorangegangenen Studien beim Aushärten eines per Hand hergestellten Bioverbund-Prepregs zur Ablösung der Vliesschichten von einer Korkoberfläche.

Es wurde geschlussfolgert, dass das Wasser sich im beheiztem Pressvorgang erhitzt und auf Grund des eingebrachten FSM *Flacavon* nicht in der Lage war den Verbundwerkstoff zu verlassen. Nach Beendigung des Pressvorgangs waren durch Wasserdampf ausgebildete Beulen an den beiden Oberflächen des Verbundwerkstoffes zu erkennen. Um dies zu vermeiden, wurde der Pressvorgang in bestimmten Zeiträumen unterbrochen, um dem auskondensierten Wasser die Möglichkeit zu geben, aus dem Werkstoff zu entweichen.

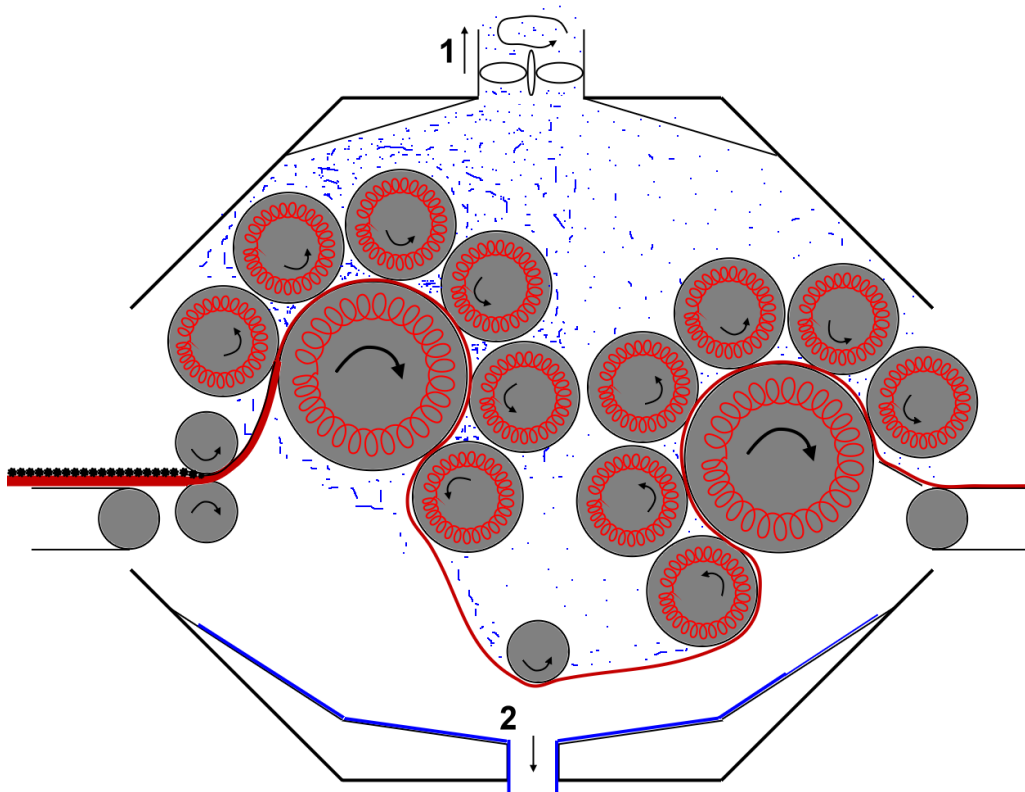


Abbildung 11: Modul 5/6: Harzimprägnierungs- und Vorhärtungsvorgang

Im Industrialisierungskonzept wird dies durch mehrere hintereinander stattfindende Walzvorgänge realisiert. Der beheizte Pressvorgang findet bei 80°C statt und dauert ca. 11 Minuten.. [20] Diese zeitliche Einschränkung ist wichtig, da das Harz nicht vollständig ausgehärtet, sondern lediglich vorgehärtet

werden soll. Dadurch steigt die Festigkeit des NFK und die Klebrigkeit der Materialoberfläche nimmt durch das emittierte Wasser ab. Dies erleichtert bei der Anwendung die Aufbringung von Prepreg-Material auf eine Oberfläche. Das auskondensierte Wasser wird je nach Aggregatzustand über eine **Lüftungsanlage (1)** und/oder ein **Sammelbecken (2)** abgeführt.

5.2.6 Verpackungsfolie

Zum Abschluss wird auch im letzten Modul eine **Folien-** bzw. eine **Papierlage (1)** angebracht. Diese schützt nun auch die Oberfläche mit dem eingepresstem Blähgraphit. Bei der späteren Anwendung wird diese Folie, auch wie die in Modul 3 aufgebrachte Lage, entfernt. Anschließend werden die Ränder durch einen **Schneidvorgang (2)** begradigt. Wichtig ist die nun folgende **Kühlung (3)** des Prepregbandes. Da das Harz bereits bei Raumtemperatur langsam aushärtet, muss es bis zur Weiterverarbeitung auf ca. -20°C Lagertemperatur herunter gekühlt werden. Je nach Zusammensetzung ist es möglich nach Abschluss der Herstellung einer Prepregrolle diese bis zu 6 Monate zu lagern. Aufgerollt wird es als ein Coil. [7, 21]

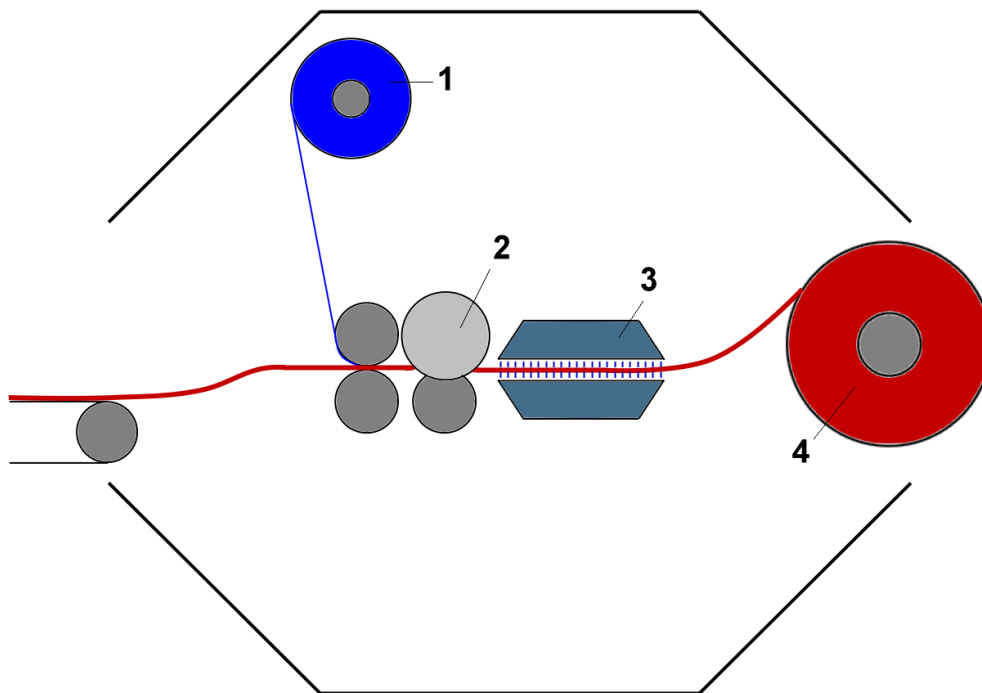


Abbildung 12: Modul 6/6: Verpackung und Sicherstellung der Transportierbarkeit

6 Pressverfahren mit Prepreg

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein mögliches Industrialisierungskonzept zur Bio-Prepreg Herstellung dargestellt. Das Endprodukt bilden große Rollen (Coils) aus aufgerollten Prepreg-Lagen. Diese werden zur industriellen Weiterverarbeitung einer Pressanlage zugefügt. Der ablaufende Prozess wird im nächsten Unterkapitel behandelt.

Pressverfahren für FVK werden grundsätzlich in Kalt-, Warm- und Nasspressverfahren unterschieden. Diese können teil- oder vollautomatisiert ablaufen. Im Zuge dieser Arbeit soll ein vollautomatisiertes Konzept dargestellt werden, welche das Warmpressverfahren zu Grunde legt. Dieser Prozess muss folgende Unterpunkte [6] beinhalten:

- Transport des Prepreg zum Schneiden
- Entfernen der beiden Trägerfolien
- Ablängen des benötigten Prepreg
- Stapeln der einzelnen Lagen
- Bereitstellen für die Einlegevorrichtung
- Einlegen in das Werkzeug
- Schließen und Auspressen des Teils
- Härten der Formmasse
- Öffnen der Presse
- Entnahme des Formteils
- Ausblasen beider Werkzeughälften
- Entgraten der Formteile
- Stapeln der Formteile

6.1 Ablauf des Pressverfahrens

Beim Einlegen eines neuen Coils müssen wenige, normalerweise automatisch ablaufenden Vorgänge manuell initiiert werden. Dies betrifft das Entfernen der beiden Folien in der *Schereinrichtung* (3). Der davon ausgehend in Abbildung 13 dargestellte Prozess läuft wie folgt ab.

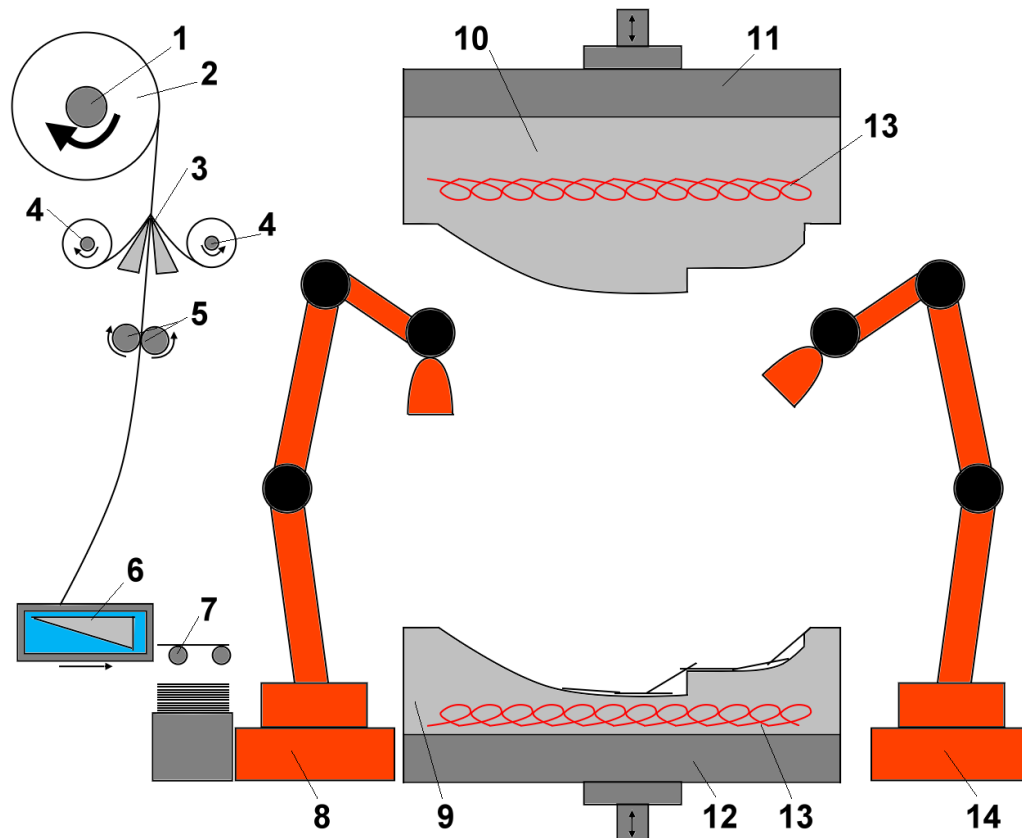


Abbildung 13: Anordnung: Pressverfahren für eine Seitenverkleidung

Über eine **Aufhängung** (1) wird das **Coil** (2) mit Hilfe von **Vorschubrollen** (5) abgerollt. An einer **Schereinrichtung** (3) werden die Folien, welche sich oberhalb und unterhalb des Prepreg befinden, vom Bioverbund getrennt und auf **Ablagerollen** (4) aufgewickelt. In einer **Schneideeinrichtung** (6) wird das Prepregband in rechteckige Teile geschnitten und über einen **Förderapparat** (7) zu einem **Legeroboter** (8) gebracht. Hierbei muss der Vorschub des Förderapparates der Arbeitsgeschwindigkeit des verwendeten Roboters und der Komplexität des zu legenden Bauteils angepasst werden. Ein zuvor programmierter bzw. berechneter Legeplan gibt die nötigen Überlappungen der rechteckigen Prepregteile vor, um beim Pressvorgang Bruchstellen, bzw. Materialanhäufungen zu vermeiden. Ist das komplette **untere Werkzeug** (9) mit den gewünschten Bahnschichten versehen, fährt das **Schließteil** (11) mit dem **oberen Werkzeug** (10) hinunter. Dies dient lediglich der groben Zusammenführung und der Zentrierung der Werkzeughälften für den Pressvorgang. Eine Presswirkung wird hierbei jedoch noch nicht erzeugt. Erst der untere **Presshub** (12) erzeugt den Pressdruck auf das Bauteil. [22] Beide Werkzeughälften werden **elektrisch beheizt** (13) und auf 140°C erhitzt. Dies entspricht der Aushärtetemperatur des Furanharzes. Ist der Härtingsprozess abgeschlossen, werden die Werkzeughälften geöffnet und das Formteil, z.B. mit Hilfe eines weiteren **Roboterarms** (14), entnommen. Zur Reinigung der Werkzeuge von abgesplitterten Harzresten werden die Formen unter Verwendung von Druckluft ausgeblasen. Die Pressenanlage ist nun bereit für einen neuen Fertigungsdurchgang. Das entnommene Formteil wird, falls nötig, weiterverarbeitet, indem es entgratet und/oder zurecht gesägt

wird. Hierbei ist zu beachten, dass bei spanenden Fertigungsverfahren bei FVK Diamant-Werkzeugen verwendet werden müssen. [23] Anschließend kann es gestapelt werden.

Dieses Konzept lässt sich ebenfalls auf normale FVK anwenden. Es muss lediglich ein Coil mit einem anderen Prepregmaterial eingesetzt werden.

6.2 Charakteristika des Verfahrensablaufs

Zwar liefert dieser Herstellungsprozess sehr gute, schnelle und qualitative Ergebnisse, jedoch ist der Investitionsgrad im Bereich der Infrastruktur und der Formgebung extrem hoch. Ein komplexer Maschinenapparat und teure Werkzeuge müssen angeschafft werden. Dadurch steigen die Investitionskosten, die sich erst bei großen Stückzahlen rentieren. Außerdem lässt sich nicht jede Geometrie realisieren. [24] In Hinsicht auf schnelle und große Produktionszahlen sollte auf ein Werkzeugwechsel, sofern er nicht zwingend notwendig ist, verzichtet werden. Die Aufbringung der Härtetemperatur durch die Werkzeuge ist ein wichtiger Teil des Fertigungsprozesses. Die Erhitzung erfolgt elektrisch über Thermoöl oder Dampf als Medium. Sie ermöglichen eine gleichmäßige und kostengünstige Beheizung. [6] Einen vergleichbaren Temperaturverlauf im Werkstoff ist in Abbildung 14 dargestellt.

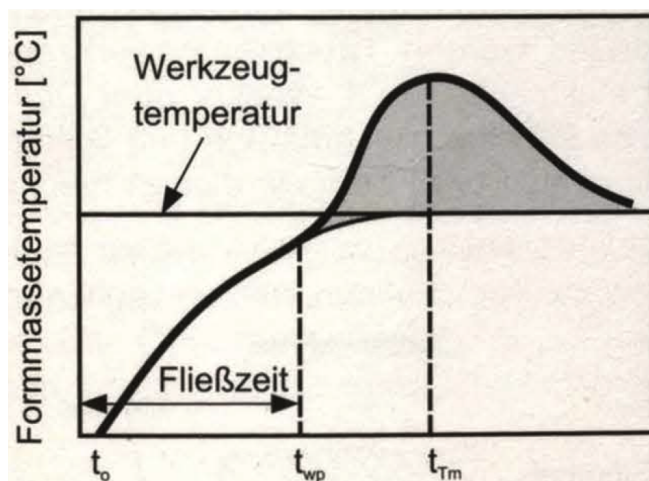


Abbildung 14: Diagramm: Formmassentemperatur über Zeit der Wärmeeinwirkung bei UP-Harz [6]

Zunächst wird aufgrund der heißen Werkzeuge das Prepreg-Material erwärmt. Werden die für den Härtungsprozess benötigte 140°C erreicht, beginnt die exotherm stattfindende Aushärtung des Furanharzes. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 15 dargestellt.

Nach Einsetzen der Härtungsreaktionen sinkt die Temperaturzunahme bis der thermische Prozess bei t_{Tm} vollständig zum Erliegen gekommen ist. An diesem Punkt hat die Matrix einen Aushärtegrad von ca. 95%. [6] erreicht und kühlt auf die Temperatur der Werkzeuge ab. Das Pressverfahren wird bei einem Druck von 50 bar durchgeführt. Die Dauer des Press- und Aushärtungsvorgangs beträgt ca. 20 Minuten. Diese Zeitspanne berechnet sich aus dem Datenblatt des Flacavon Harzes. Dieses schreibt pro 1 mm Dicke eine 2 minütige Aushärtung vor. Während des gesamten Prozesses muss immer mit Bildung und Abfuhr von Kondenswasser gerechnet werden.

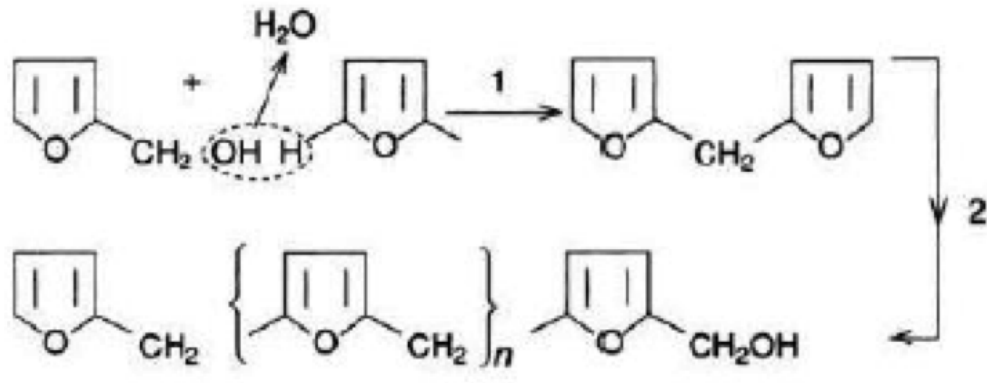


Abbildung 15: Polykondensation von Furfurylalkohol [25]

7 Schlussbetrachtung

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum Einen ein Industrialisierungskonzept zur Herstellung eines Bioverbundprepregs, unter Berücksichtigung eines Einsatzes in sicherheitsrelevanten Bereichen, aufgestellt. Des Weiteren wurde ein Konzept zur Weiterverarbeitung des Prepregmaterials für die Produktion von Schienenfahrzeuginnenverkleidungen erarbeitet.

Begonnen wurde mit den zum Thema Brandschutz relevanten Grundlagen. Es wurde geklärt, welche Einflussfaktoren in einem Brandfall im Allgemeinen entscheidend sind und welche in der Verwendung von NFK hinzu kommen. Ebenfalls wurde auf die verschiedenen Wirkungsprinzipien der möglichen FSM für einen FVK eingegangen und beleuchtet. Anschließend wurde geklärt, in welchem Rahmen sich die Anforderungen an ein Bauteil für Innenverkleidungen für den Einsatz im Schienenverkehr bewegen. Da die Elemente aus Prepreg hergestellt werden sollen, wurde auf die Besonderheiten dieser Materialien eingegangen.

Im Stand der Technik wurden existierende Konzepte zum Brandschutz im Bereich der FVK genannt und deren Prozessabläufe im näher erläuterten. Des Weiteren wurde das Furanharz beschrieben, welches die biologische Matrix für den NFK bildet. Außerdem wurde ein Überblick über bisherige Arbeiten zum Thema Brandschutz bei Bioverbundwerkstoffe mit Furanmatrix gegeben. Ein Konzept zur industriellen Bioprepreg-Herstellung wurde erarbeitet, durch Erfahrungen aus anderen Arbeiten optimiert und mit Hilfe von Skizzen visualisiert. Es besteht aus einem kompletten Herstellungsprozess von der Zugabe eines Flors bis hin zum fertigen Prepreg-Coil. Das Ziel sollte nicht die konstruktive Umsetzung einer Fertigungsstraße sein, sondern vielmehr eine Beleuchtung der vorzunehmenden Arbeitsschritte in den einzelnen Modulen. Die Schwierigkeit war es, die zuvor im Labormaßstab bekannten oder erarbeiteten Arbeitsabläufe auf eine industrielle Dimension zu überführen.

Ein mögliches Konzept zur Herstellung einer Schienenfahrzeuginnenverkleidung ist ebenfalls erstellt worden. Es beschreibt, wie das Industriekonzept zur Prepreg-Herstellung, die vorzunehmenden Arbeitsschritte auf dem Weg zum fertigen Produkt. Da die Herstellung heutiger Innenverkleidungen für Schienenfahrzeuge nicht vollständig auf den Pressvorgang mit Bioprepreg anwendbar war, musste ein eigenes Konzept entwickelt werden. Es beinhaltet den Weg von der Lieferung von Prepreg-Material durch ein Coil bis hin zum fertigen Bauteil. Des Weiteren wurden alle nötigen Zwischenschritte erläutert.

7.2 Fazit

Es ist möglich einen NFK herzustellen, in dem FSM innerhalb der Schlichte, der Matrix und auf der Oberfläche des Werkstoffes eingebunden sind. Ergebnisse aus vorangegangenen Arbeiten zeigten bereits, dass eine Flammenschutzverbesserung stattgefunden hat, jedoch eine Reproduzierbarkeit nur schwierig erreicht werden konnte. Eine gleichmäßige Verteilung des FSM war mit erheblichem, zeitlichen Aufwand verbunden. Selbes gilt auch für die Auftragung des Harzes. Stellen mit Harzansammlungen emittierten beim Aushärtvorgang mehr Kondenswasser, als Stellen mit weniger Harz. Als Folge bildeten sich durch den konstanten, beheizten Pressvorgang Wasserdampfblasen aus.

Durch einen automatisierten Prozess zur Herstellung eines Bioverbundprepregs, mit Einbringung der Erfahrungen aus Fehlerquellen, ließe sich die Effektivität bei der Herstellung erhöhen. Dasselbe gilt auch für die Weiterverarbeitung für mögliche Schienenfahrzeuginnernverkleidungen. Die geringere Dichte des NFK ,im Vergleich zu GFK und CFK, machen ihn sehr attraktiv für Fahrzeuganwendungen. Um sich schneller und energieeffizienter fortzubewegen, müssen entweder leistungsstärkere Antriebe oder leichtere Materialien eingesetzt werden. Letztere Variante könnte erhebliche Kosten einsparen und bleibt daher ein interessanter Forschungsschwerpunkt.

7.3 Ausblick

Leider würde diese Anwendung zunächst auf Großserien beschränkt sein, da die Herstellung durch den Einsatz und die Beschaffung mehrerer Apparaturen und Maschinen extrem teuer sein würde und lediglich bei großen Stückzahlen rentabel sein würde. Nichtsdestotrotz werden NFK auch in Zukunft im Blick der Forschung bleiben. Ihre geringe Dichte und ökologische Verträglichkeit wird in Zeiten knapper werdender Ressourcen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Das Furan hat bereits gezeigt, dass seine Bestandteile als Ersatz für erdölbasierende Stoffe genutzt werden können und zudem 100 % biologischen Ursprungs sind. Die Nachfrage nach solchen Stoffen und Materialien wird in Zukunft eher noch steigen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] MOURITZ, A.P. ; GIBSON, A.G.: *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. Dordrecht: Springer Verlag, 2006
- [2] CHAPPLE, S. ; ANANDJIWALA, R.: Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* Vol. 23 (2010), Nr. 871-893
- [3] TROITZSCH, J.: *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval, 3rd Edition*. München: Carl Hanser Verlag, 2004
- [4] CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH: *Flammschutzsysteme*. <http://www.flameretardants-online.com/web/de/106/110.htm>. 1, Abruf: 2014.02.02
- [5] *Prüfverfahren zur Brandsicherheit von Faserverbundstrukturen*. Kächele, P, 1999
- [6] EHRENSTEIN, Gottfried W.: *Faserverbund-Kunststoffe (Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften)*. 2. Auflage. Carl Hanser Verlag München Wien, 2006
- [7] FLEMMING, Manfred ; ZIEGMANN, Gerhard ; ROTH, Siegfried: *Faserverbundbauweisen - Faserverbundbauweisen: Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*. Springer-Verlag, 1999
- [8] TROITZSCH, J.: *Flammschutzsysteme im Jahr 2000: Ein Überblick*. E/1-E/12. Würzburg : Süd-deutsches Kunststoff-Zentrum (ed.), 2000 (4. Fachtagung "Kunststoffe, Brandschutz und Flamm-schutzmittel")
- [9] LEISEWITZ, A. ; KRUSE, H. ; SCHRAMM, E: *Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel*. Umweltbundesamt, 2000 (Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht Forschungsbericht 297 44 542)
- [10] EFRA - EUROPEAN FLAME RETARDANTS ASSOCIATION: *Technologies / Mode of action*. <http://www.cefic-efra.com> (Flame Retards/How do they work). 1, Abruf: 2014.02.07
- [11] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG: *Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. <http://gestis.itrust.de>. 1, Abruf: 2014.02.07
- [12] STEPHEN, A. ; HASHMI, K.: *Furane als Bindeglied zwischen Nachwachsenden Rohstoffen und ehemals petrochemischen Plattformchemikalien*. <http://www.aktuelle-wochenschau.de/2008/woche42/w42.html>. 1. Version: 2008, Abruf: 2014.02.22
- [13] MA, C. C. M. ; YN, M. S. ; HAN, J. L. ; CHANG, C. J. ; WU, H. D.: *Pultruded fibre-reinforced furfuryl alcohol resin composites: 1. Process feasibility study*. Bd. 6. Composites Manufacturing, 1995
- [14] SCHÜRMANN, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Springer Verlag, 2007
- [15] VIEWEG+TEUBNER VERLAG, 2009 (Hrsg.): *Handbuch Faserverbundkunststoffe; Grundlagen-Verarbeitung-Anwendungen*. 3. AVK-Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V., 2010
- [16] PIZZI, Antonio ; MITTAL, K.L.: *Handbook of Adhesive Technology*. 2. M. Dekker, 2003
- [17] DR. WOLMAN GMBH: *Patent: DE 000019617592*. Brandgeschützte Kunststoffschichtkörper, 1997
- [18] HOECHST TREVIRA GMBH & CO KG: *Patent: DE 000029813191*. Flammhemmende Trägereinlage mit verbesserter Haftung, Frankfurt; 1999
- [19] HILTI AG: *Patent: DE 102006056403*. Intumeszierende Mehrkomponenten-Epoxidharz-Beschichtungsmasse für den Brandschutz und ihre Verwendung, Lichtenstein; 2008
- [20] *Interner Bericht des Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Braunschweig*. 2013

- [21] MAHRHOLZ, T. ; MOSCH, J. ; RIEDEL, U. ; RÖSTERMUNDT, D. ; HERBECK, L.: *Faserverstärkte Nanocomposites - Herstellung, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Technischer Bericht, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Strukturmechanik; 2004
- [22] W., Michaeli ; M., Wegener: *Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe*. Carl Hanser Verlag, München; 1999
- [23] *Handbuch Faserverbundkunststoffe*. Edition 8. R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, 2003
- [24] WINGSANDMORDE GMBH & CO. KG: *Dienstleistungen/Technologien/Das Prepreg-Verfahren*. <http://www.carbonform.de/technologien.html>. 1, Abruf: 2014.02.14
- [25] SAVAGE, G.: *Carbon Carbon Composites*. Edition 1. Chapman & Hall, London; 1993
- [26] SCHÖPPER, A.: *Das Anwendungsspektrum mineralischer Produkte im Flammenschutzbereich*. Fachveranstaltung: Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe, Haus der Technik e.V., 2007
- [27] AMG MINING AG: *Kristallstruktur-Graphit*. <http://www.gk-graphite.com/graphit/kristallstruktur/>. 1, Abruf: 2014.02.02
- [28] BARAVIAN ; JEAN ; CROISSY SUR SEIN: *Verfahren zum Herstellen von Vliesen und deren Verwendung*. www.Patent-De.com/19931028/DE3419637C2.html. 1. Version: Oktober 1993, Abruf: 2014.02.09